

### 3 Präparation der Katalysatoren

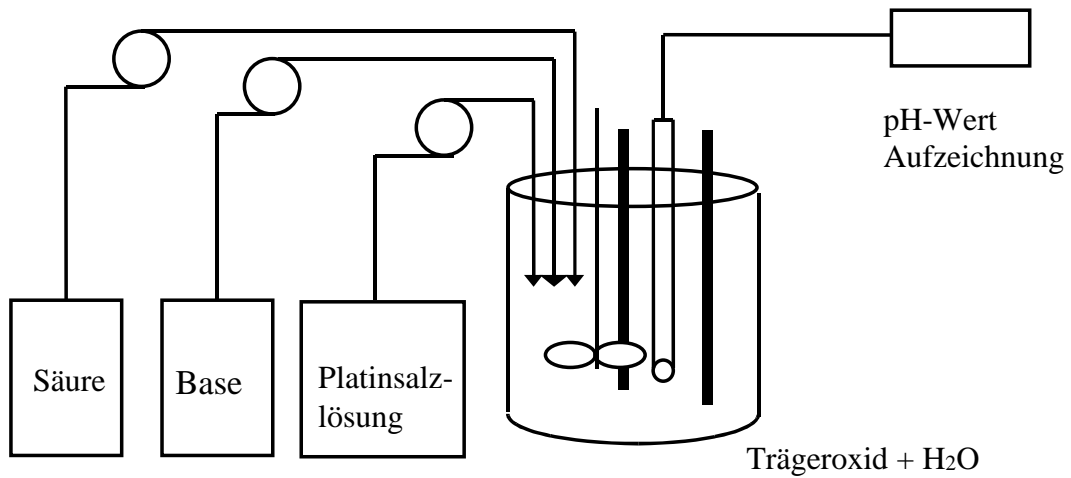
#### 3.1 Verfahren zur Katalysatorherstellung

Das primäre Ziel einer Herstellungsmethode ist, eine möglichst hohe Dispersion des Edelmetallsalzes auf dem Trägeroxid zu erreichen und anschließend über thermische Verfahren wie Trocknung, Kalzinierung und Reduktion eine optimale Partikelgröße einzustellen. Ein weiteres Ziel hierbei ist die Stabilisierung der Edelmetalldispersion gegen Alterungseffekte. Die hohen Temperaturen unter Betriebsbedingungen (bis 900°C) führen zu einem Partikelwachstum der Edelmetallkomponente. Die aktive Oberfläche wird verringert und die Katalysatoraktivität sinkt. Bei der Präparation von Autoabgaskatalysatoren werden aufgrund der geringen Kosten und hohen Stückzahlen die naßchemischen Methoden eingesetzt. Die wichtigsten Verfahren sind die Imprägnierung und die Fällung.

Bei der Imprägnierung wird das Trägeroxid im trockenen Zustand vorgelegt und mit einer Edelmetallsalzlösung durch Sprühen beschichtet. Die wichtigste Voruntersuchung für dieses Verfahren ist, die Aufnahmefähigkeit des Trägeroxids von Edelmetallsalzlösung. Ist die Menge von Edelmetallsalzlösung zu hoch, dann reichert sich der Prekursor an der Oberfläche an; bei zu geringer Lösungsmittelmenge ist die maximale Verteilung des Edelmetallsalzes auf dem Trägeroxid nicht mehr gewährleistet. Beide Fälle führen zu einer verringerten Dispersion des Edelmetallsalzes. Im Folgenden wird diese Herstellmethode als Sprühverfahren bezeichnet. Die Fällungsverfahren lassen sich wie folgt untergliedern:

- a) Bei der Adsorption und anschließenden Ausfällung wird das Trägeroxid und das Edelmetall bei saurem pH vorgelegt; es stellt sich zwischen Edelmetallsalz und Trägeroxid ein Adsorptionsgleichgewicht ein, anschließend wird sukzessive der pH-Wert erhöht und das Edelmetall auf dem Träger ausgefällt.
- b) Beim Ionenaustausch oder der spezifischen Adsorption wird ein für die Adsorption günstiger pH-Wert in der Trägeroxidsuspension und Edelmetallsalzlösung eingestellt. Das Edelmetallsalz wird definiert zum Trägeroxid zugegeben. Die Oxidoberfläche fungiert somit als „supramolekularer“ Ligand, d.h. der Oberflächensauerstoff geht koordinative Bindungen mit den Metallionen ein. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Methode als Injektionsverfahren bezeichnet. Der experimentelle Aufbau für die

Herstellung der Katalysatoren nach dem Verfahren der Ausfällung bzw. Injektion ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.



**Abb. 3.1** Aufbau zur Herstellung der Katalysatoren nach dem Injektionsverfahren

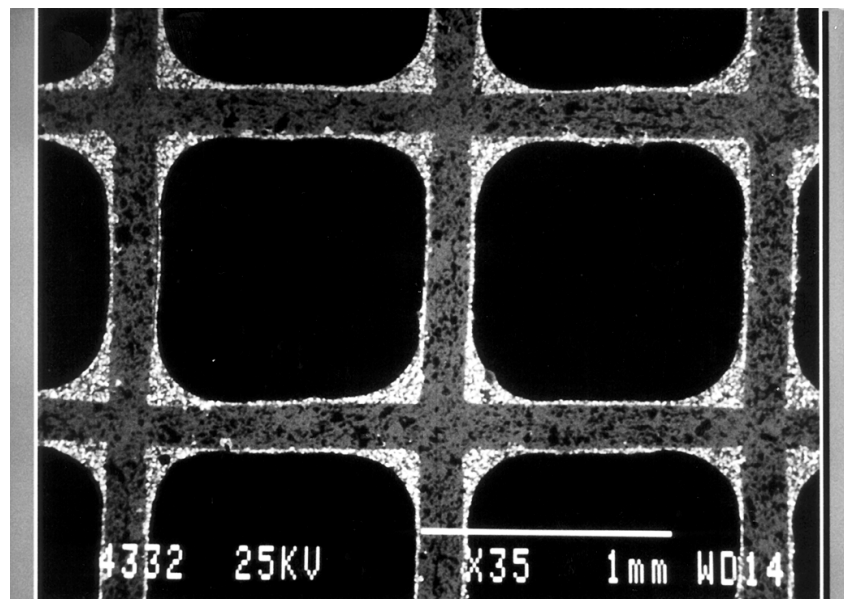
### 3.2 Monolithbeschichtung

Das mit Edelmetall beladene Trägeroxid wird als „Washcoat“ bezeichnet. Zur Durchführung der Aktivitätsmessung wird der Washcoat auf einen monolithischen Wabenkörper aus Cordierit [ $2 \text{ MgO } 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 5 \text{ SiO}_2$ ] (Spezifikation siehe Anhang V) aufgebracht. Dieser hat einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ . Die Platinbeladung des Trägeroxids, die Washcoatbeladung des Monolithen und die hieraus resultierende Edelmetallbeladung des Monolithen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Einheiten  $\text{g L}^{-1}$  und  $\text{g ft}^{-3}$  beziehen sich auf die Masse Katalysatorpulver je Monolithvolumen. Die Angaben Monolith-Washcoatbeladung und Monolith-Edelmetallbeladung sind im Bereich der Katalysator- und Automobilhersteller übliche Größen, um einen mit Katalysatorpulver beschichteten Monolithen hinreichend zu beschreiben.

**Tab. 3.1** Zusammensetzung der mit Washcoat beschichteten Monolithe

Platin-Beladung [Gew.-%]	Monolith- Washcoatbeladung [ $\text{g L}^{-1}$ ]	Monolith- Edelmetallbeladung [ $\text{g ft}^{-3}$ ]
1,5	120	50
3	120	100
10	36	100

Ausgehend von Katalysatorpulvern mit 3 und 10 Gew.-% Platin wurden Monolithe mit einer Washcoatbeladung von 120 bzw. 36 g L<sup>-1</sup> präpariert. Ziel dieser Präparationsvariante ist es, den Effekt einer höheren Edelmetalldichte bei identischer Edelmetallbeladung (100 g ft<sup>-3</sup>) des Monolithen zu untersuchen. Zur Beschichtung der Monolithe wird das mit Edelmetall beschichtete Trägeroxidpulver in Wasser aufgeschlämmt (30 % Feststoffanteil) und mit einer Kugelmühle eine mittlere Partikelgröße von 3 bis 4 µm eingestellt. Anschließend wird der Monolith in die Suspension getaucht, so daß sich keine Luft mehr in den Kanälen befindet. Der getauchte Monolith wird aus der Suspension gezogen und nach dem Abfließen der überschüssigen Suspension werden die Kanäle mit Druckluft ausgeblasen. Abschließend wird das noch anhaftende Katalysatorpulver bei 120°C im Heißluftgebläse getrocknet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die gewünschte Edelmetallbeladung des Monolithen erreicht ist. Für eine Monolith-Washcoatbeladung von



**Abb. 3.2 Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme (Dünnschnitt) eines mit Washcoat beschichteten Monolithen**

120 g L<sup>-1</sup> sind typischerweise drei bis vier Wiederholungen dieses Präparationsvorgangs notwendig. Abbildung 3.2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme eines beschichteten Monolithen, die hellen Bereiche stellen das Katalysatorpulver dar.

In Kapitel 5 werden bei Verwendung des Prekursors PtR die Präparationsverfahren Injektions- und Sprühverfahren verglichen. In Kapitel 6 werden bei Anwendung des Sprühverfahrens die Prekursoren PTH und PtR vergleichend untersucht. Zusammenfassend ergeben sich hieraus folgende Platin-Beladungen des Trägeroxids (= Katalysatorpulver) und Monolith-Washcoatbeladungen für die Aktivitätsmessungen (= Katalysatorsysteme) (siehe Tabelle 3.2).

**Tab. 3.2 Übersicht der hergestellten Katalysatorpulver und -systeme**

Präparationsverfahren / Platinprekursor	Platin-Beladung [Gew.-%]	Monolith- Washcoatbeladung [g L <sup>-1</sup> ]
Injektionsverfahren / PtR	1,5	120
	3,0	120
	10,0	36
Sprühverfahren / PtR	1,5	120
	3,0	120
	10,0	36
Sprühverfahren / PTH	1,5	120
	3,0	120
	10,0	36

### 3.3 Thermische Behandlung der Katalysatoren

Die thermische und chemische Behandlung hat bei der Katalysatorherstellung einen entscheidenden Einfluß auf die Aktivität des Katalysators [Taneguchi 1989] [Rossin 1990]. Bei der Herstellung von Dieslabgaskatalysatoren werden allgemein die Herstellungsschritte Trocknung, Kalzinierung und Reduktion unterschieden. Die in dieser Arbeit verwendeten Probenbezeichnungen orientieren sich an der thermischen Behandlung: Der Zustand des noch feuchten Katalysatorpulvers direkt nach der Adsorption des Platinprekursors an das Trägeroxid wird als „frisch adsorbiert“ bezeichnet. Die Trocknung, Kalzinierung und Reduktion werden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Präparationsschritt	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Atmosphäre
Trocknung	120	16	Luft
Kalzinierung	300	4	Luft
Reduktion	500	2	5 % H <sub>2</sub> /Rest: N <sub>2</sub>

Um den Zustand von Platin vor, während und nach diesen thermischen Behandlungen beschreiben zu können, werden Pulver entsprechend Tab. 3.3 thermisch und chemisch behandelt. Bei Bezeichnungen ohne zeitliche Angabe war die Probe 10 Minuten dieser Temperatur ausgesetzt, ansonsten gilt die jeweils angegebene Zeitdauer; die Heizrate betrug jeweils  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Mit den Zwischenstufen  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $180^{\circ}\text{C}$ ,  $230^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  wird die Zersetzung des Platinprecursors während der Kalzinierung detaillierter untersucht. Die kalzinierten Proben wurden vorher getrocknet. Die reduzierten Proben ( $500^{\circ}\text{C}$  und  $500^{\circ}\text{C}$  2 h) wurden vorher getrocknet und kalziniert.

**Tab. 3.3 Probenbezeichnung der thermisch behandelten Katalysatorpulver**

Probenbezeichnung	Kommentar	Herstellschritt
frisch adsorbiert	feuchtes Trägeroxidpulver	Prekursor-Adsorption
120°C	Beginn	Trocknung
120°C 16 h	Ende	
150°C	Beginn	Kalzinierung
180°C	Zwischenstufen	
230°C		
280°C		
300°C		
300°C 4 h	Ende	
500°C	Beginn	Reduktion
500°C 2 h	Ende	

## 4 Charakterisierung der Trägeroxide und Prekursoren

### 4.1 Untersuchung der Trägeroxide

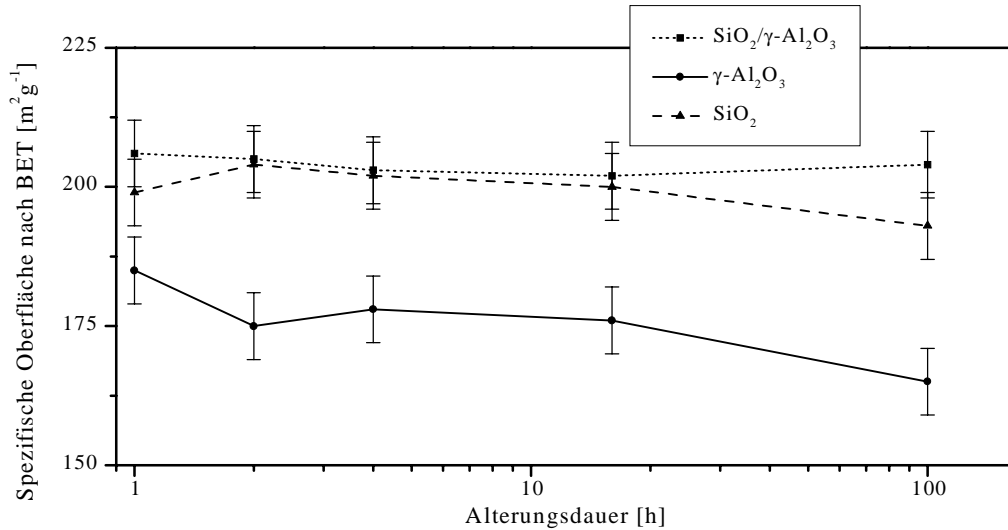
Im folgenden Abschnitt wird der Einfluß der thermischen Alterung auf die spezifische Oberfläche von Si-, Al- Al/Si-haltigen Trägeroxiden untersucht. Um den Einfluß der Hydroxyldichte auf die Wechselwirkung von Platinsalzen mit Trägeroxiden auszuschließen, wird die Hydroxylgruppendichte der Trägeroxide mit  $\text{LiAlH}_4$  bestimmt. Ergänzend hierzu wird der Einfluß der thermischen Alterung auf die Hydroxylgruppendichte überprüft. Zur Herstellung der Katalysatoren ist beim Injektionsverfahren (siehe Kapitel 3.1) eine möglichst starke Wechselwirkung von Platinprecursor mit dem Trägeroxid erwünscht. Hierzu wird die Wechselwirkung von Platinprecursoren mit den Si-, Al- und Al/Si-haltigen Oxiden in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wird der Effekt des Mahlens von Trägeroxiden auf die Oberflächenmorphologie beschrieben.

#### 4.1.1 Spezifische Oberfläche

Bei Oxidationskatalysatoren zur Behandlung von Dieselabgasen ist eine spezifische Oberfläche von 150 bis  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ein optimaler Wert [Neri 97]. In der vorliegenden Arbeit sollte die spezifische Oberfläche des  $\gamma$ -Aluminiumoxids ca.  $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  betragen. Um die Wechselwirkung von Platinprecursoren mit SiOH- und AlOH-Gruppen zu untersuchen, wurden zusätzlich ein  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit 5 % Siliziumdioxidanteil ( $= \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ), sowie ein reines Siliziumdioxid (Spezifikation siehe Anhang V) verwendet.

Um die Vergleichbarkeit der Wechselwirkung von Platinprecursor mit den verschiedenen Trägeroxiden zu gewährleisten, sollte sich die spezifische Oberfläche der Trägeroxide nicht unterscheiden. Durch thermische Alterung wurden folgende spezifische Oberflächen eingestellt:  $\gamma$ -Aluminiumoxid =  $208(6) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  =  $213(6) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und Siliziumdioxid  $208(6) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die Abgastemperaturen bei Dieselmotoren können unter Vollastbetrieb Werte im Bereich 700 bis  $800^\circ\text{C}$  erreichen. Um den Katalysator nicht irreversibel zu deaktivieren, muß das Trägeroxid auch unter diesen Bedingungen eine hinreichende Stabilität der spezifischen Oberfläche besitzen. Die Hochtemperaturstabilität der Trägeroxide bezüglich der spezifischen Oberfläche wird anhand einer thermischen Alterung bei  $750^\circ\text{C}$  an Luft im Zeitraum von 1 bis 100 Stunden untersucht. Die Ergebnisse der BET-Untersuchungen nach der Alterung sind in Abb. 4.1 dargestellt. Für eine

übersichtlichere Darstellung ist die Alterungsdauer logarithmisch skaliert und die Datenpunkte sind durch Linien verknüpft.



**Abb. 4.1** Spezifische Oberfläche nach BET von thermisch gealterten Trägeroxiden (750°C, 1 bis 100 h, Luft)

Bereits nach einer Stunde Alterung bei 750°C ist die BET-Oberfläche des  $\gamma$ -Aluminiumoxids deutlich verringert ( $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und beträgt nach 100 h Alterung noch  $165 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dieser Wert für  $\gamma$ -Aluminiumoxid ist hinsichtlich der Aktivitätsmessungen des

**Tab. 4.1** Mittlere Kristallitgröße des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach thermischer Alterung

Alterung [h]	Kristallitgröße [nm]
ungealtert	4,2
1	4,3
2	4,3
4	4,3
16	4,4
100	4,3

Systems Platin/ $\gamma$ -Aluminiumoxid ausreichend, so daß bei 750°C und 100 h thermisch gealterten

Platin/ $\gamma$ -Aluminiumoxid Systemen die Deaktivierung der Katalysatoren im wesentlichen auf die Alterung des Platins zurückzuführen ist. Die thermische Alterung kann somit

am „einfachen“ System Pt/ $\gamma$ -Aluminiumoxid untersucht werden, wobei die Verwendung von hochtemperaturstabilisierten Trägeroxiden nicht notwendig ist. Der mittlere Porendurchmesser des Trägeroxids wurde anhand der Isothermen der Stickstoffadsorption ermittelt und beträgt bei der ungealterten Probe von  $\gamma$ -Aluminiumoxid 6,8 nm und 8,2 nm

bei der 100 Stunden gealterten Probe. Die spezifische Oberfläche der Trägeroxide  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  und Siliziumdioxid beträgt nach der Alterung von 100 Stunden noch ca.  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Durch die Beimischung geringer Mengen Siliziumdioxid wird die thermische Alterungsbeständigkeit von  $\gamma$ -Aluminiumoxid verbessert. Dieser Zusammenhang wird auch von [Meyer 90] beschrieben.

Die Verringerung der spezifischen Oberfläche wird durch das Sintern des  $\gamma$ -Aluminiumoxids verursacht. Ist ein Sintervorgang weit fortgeschritten wird Kristallitwachstum beobachtet. Die Kristallitgröße des ungealterten und gealterten  $\gamma$ -Aluminiumoxids wird anhand der Reflexhalbwertsbreite mit Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt (siehe Tab. 4.1). Die mittlere Kristallitgröße beträgt bei allen Proben etwa 4,3 nm, die thermische Alterung hat daher keinen Einfluß auf die Kristallitgröße. Somit ist die Abnahme der spezifischen Oberfläche und die damit verbundene Verdichtung noch nicht soweit fortgeschritten, daß Rekristallisation und Wachstum der Kristallite zu beobachten ist. Der Vergleich der Diffraktogramme der gealterten und ungealterten Proben zeigt außerdem, daß auch nach der Langzeitalterung keine Phasenumwandlung zu  $\delta$ -Aluminiumoxid stattgefunden hat. Die Phasenumwandlung  $\gamma$ -Aluminiumoxid  $\rightarrow$   $\alpha$ -Aluminiumoxid wird erst in einem Temperaturbereich zwischen 1000 und 1300°C beobachtet [Petzold 91]. Außerdem wachsen die nanokristallinen Bereiche in diesem Temperaturbereich zu größeren Agglomeraten, was mit einem großen Verlust an spezifischer Oberfläche verbunden ist. Der weite Temperaturbereich dieser Phasenumwandlung ist im wesentlichen mit dem Vorhandensein von Verunreinigungen, dem Herstellungsverfahren und Übergangsformen ( $\chi$ -,  $\delta$ -,  $\kappa$ -Phasen) zu begründen.

#### 4.1.2 Hydroxylgruppendichte

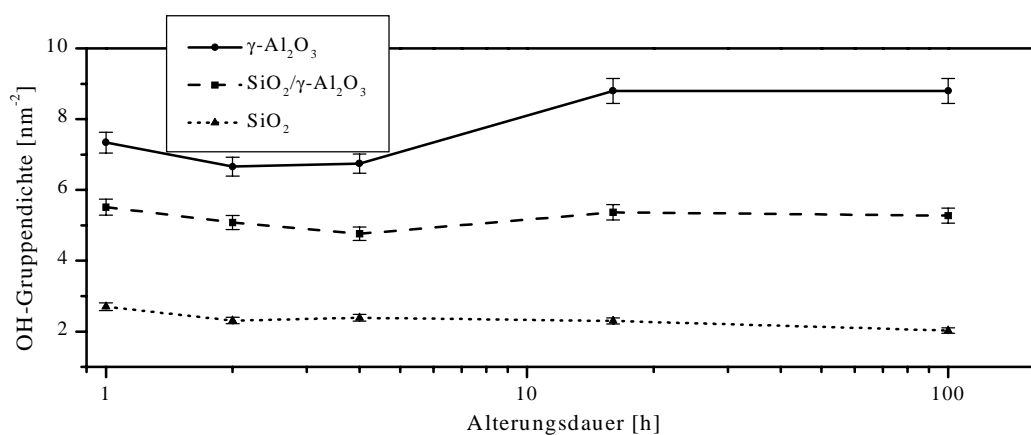
Die Hydroxylgruppendichte von Trägeroxiden kann durch Titration mit  $\text{LiAlH}_4$  [Parfitt 76] bestimmt werden. Zur Entfernung des Restwassers wird zunächst das Trägeroxidpulver eine Stunde bei 120°C unter Vakuum getrocknet. Anschließend wird  $\text{LiAlH}_4$  zugegeben und anhand der Druckdifferenz die gebildete Menge Wasserstoff ermittelt. Mit Hilfe der spezifischen Oberfläche des Trägeroxids, kann die SiOH- bzw. AlOH-Gruppendichte



berechnet werden. In Kapitel 4.1.3 wird die Wechselwirkung der Edelmetallsalze mit Trägeroxiden in Abhängigkeit vom isoelektrischen Punkt beschrieben. Um den Einfluß der Hydroxylgruppendichte bei der Diskussion dieser Wechselwirkung berücksichtigen zu können, wurden die Trägeroxide  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> im thermisch unbehandelten Zustand untersucht (siehe Tabelle 4.2). Die Untersuchung zeigt eine steigende OH-Gruppendichte in der Reihenfolge Siliziumdioxid <  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> <  $\gamma$ -Aluminiumoxid. Der Wert von 2,7 nm<sup>-2</sup> für Siliziumdioxid zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem von [Wistuba 67] bestimmten Wert von 2,5 nm<sup>-2</sup>. Ergänzend wurde der Einfluß der thermischen Alterung von Trägeroxiden auf die OH-Gruppendichte ermittelt. Hierzu wurden die Trägeroxide bei 750°C an Luft im Zeitraum 1 h, 2 h, 4 h, 16 h und 100 h gealtert und die OH-Gruppendichte (siehe Abb. 4.2) bestimmt. Die OH-Gruppendichte ist nahezu unabhängig von der thermischen Alterung.

**Tab. 4.2 OH-Gruppendichte der Trägeroxide (thermisch ungealtert)**

Trägeroxid	OH-Dichte [nm <sup>-2</sup> ]
SiO <sub>2</sub>	2,7 ± 0,1
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	3,8 ± 0,2
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6 ± 0,3



**Abb. 4.2 OH-Gruppendichte von Trägeroxiden vor und nach thermischer Alterung (750°C, Luft)**

### 4.1.3 Wechselwirkung der Platinsalze mit Trägeroxiden als

#### Funktion des pH-Werts

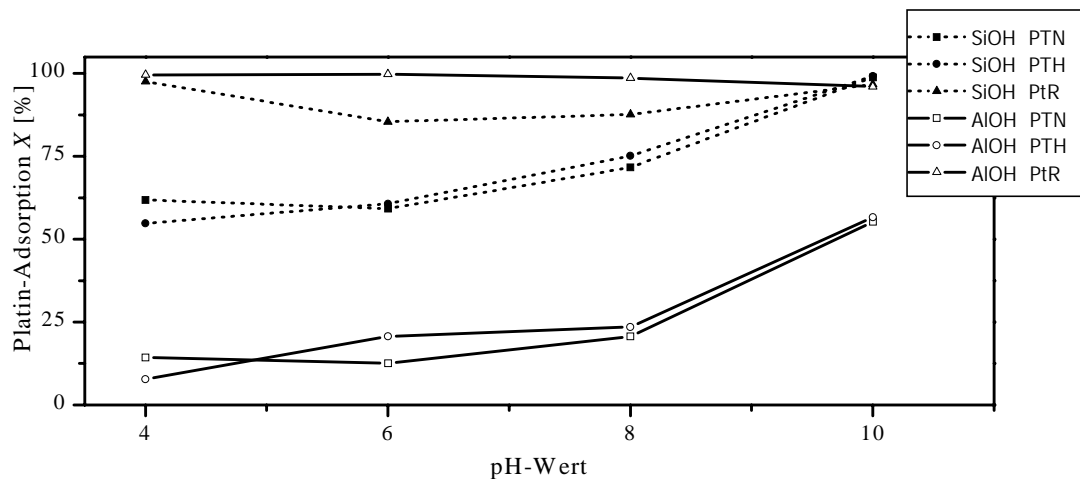
Die Wechselwirkung der Platinprecursoren mit dem Trägeroxid kann beim Injektionsverfahren als eine Gleichgewichtsadsorption oder als Ligandenaustauschreaktion beschrieben werden. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es erforderlich, ein Edelmetallsalz mit den besten Adsorptionseigenschaften mit dem entsprechenden Trägeroxid zu verwenden [Schneider 98]. Ausgehend von diesen Betrachtungen wird die Adsorption der Platinsalze PTH, PTN und PtR an die Trägeroxide Siliziumdioxid (= SiOH) und  $\gamma$ -Aluminiumoxid (= AlOH) bei sauren und basischen pH-Werten im Bereich vier bis zehn untersucht.

Der pH-Wert der Edelmetallsalzlösung und der Trägeroxidsuspension wird vor der Adsorption der Edelmetallsalzlösung mit Essigsäure bzw. Ammoniak auf einen identischen Wert eingestellt. Die Trägeroxidsuspension besteht aus 100 g Trägeroxid und 900 g destilliertem Wasser. Die Sollbeladung des Trägeroxids mit Platin beträgt 1,5 Gew.-%. Die Platinsalzlösung wurde mit destilliertem Wasser auf 100 g Gesamtgewicht verdünnt. Die Trägeroxidsuspension wird gerührt und die Platinsalzlösung mit  $2 \text{ ml min}^{-1}$  zugegeben. Anschließend wird die Suspension noch eine halbe Stunde gerührt und filtriert. Der Platingehalt der überstehenden Lösung wird mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Als Maß für die Adsorptionseigenschaft eines Platinsalzes an das Trägeroxid wird die Platin-Adsorption  $X$  verwendet. Sie beschreibt den an das Trägeroxid adsorbierten Anteil von Platin (siehe Gl. 4.1), wobei  $m_E$  die Platinbeladung der Lösung vor der Adsorption und  $m_L$  die Platinbeladung der überstehenden Lösung nach der Adsorption ist.

$$X = \frac{m_E - m_L}{m_E} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Die Platin-Adsorption als Funktion des pH-Werts ist in Abb. 4.3 dargestellt. Zur übersichtlicheren Darstellung ist die Ordinate über 100 % skaliert! Auf die Darstellung von Fehlerbalken wird in Abbildung 4.3 der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Die Fehlerabweichung liegt bei allen Proben in einem Größenbereich von kleiner 10 %. Die kationischen Edelmetallsalze  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  adsorbieren unter sauren Bedingungen (pH = 4) an den Aluminiumoxid-Träger in der Größenordnung von 10 %, hingegen an den  $\text{SiO}_2$ -Träger mit circa 60 %. Die Adsorption der Edelmetallsalze

PTN und PTH steigt bei höheren pH-Werten drastisch an und ist schließlich im basischen Bereich bei pH 10 am besten. Es werden Werte von 50 % bei AlOH und 99 % bei SiOH erreicht. Mit einem steigenden pH-Wert werden auf der Trägeroxidoberfläche zunehmend negative Ladungsträger erzeugt, die eine bessere Adsorption der kationischen Platinkomplexe aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung ermöglichen. Das Adsorptionsverhalten an SiOH und AlOH ist ein Effekt des unterschiedlichen isoelektrischen Punktes (IEP) der beiden Trägeroxide. Der IEP von SiOH liegt bei ca. pH 3 und von AlOH bei ca. pH 8. Schon bei sauren pH-Bedingungen ist die Oberfläche von SiOH negativ geladen und somit eine bessere Wechselwirkung mit den kationischen Prekursoren möglich.



**Abb. 4.3 Platinbeladung der Trägeroxide als Funktion des pH-Werts (Injektionsverfahren)**

Der Quotient  $\frac{X_{SiOH}}{X_{AlOH}} \approx 2$  für die Edelmetallsalze  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$  und  $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$

bei pH 10 unterstreicht, daß für die Adsorption die Wahl des Trägeroxids bzw. der funktionellen Gruppe des Trägeroxids entscheidend ist. Das Anion ( $NO_3^-$  bzw.  $OH^-$ ) spielt, unabhängig vom verwendeten Trägeroxid, hinsichtlich des Adsorptionsgrades keine Rolle. Der anionische Komplex PtR adsorbiert bei pH 4 mit annähernd 100 % und hat im weiteren pH-Bereich mit über 85 % gute Adsorptionseigenschaften. Angesichts dieser hohen Tendenz, an das Trägeroxid zu adsorbieren, läßt sich die Hypothese aufstellen, daß die  $AlO^-$ - bzw.  $SiO^-$ - Gruppe des Trägeroxids eine höhere Ligandenstärke besitzt, als das  $OH^-$ -Ion des Platinkomplexes (siehe Kapitel 6.1) und somit die Adsorption von PtR an das Trägeroxid unter dieser Betrachtungsweise eine Ligandenaustauschreaktion ist.

Der Zusammenhang einer hohen Selektivität von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  für SiOH-Gruppen und PtR für AlOH-Gruppen wird mit der Adsorption an das gemischte Trägeroxid  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  bei pH 10 untersucht (s. Tabelle 4.3). Es ist zu vermuten, daß der Adsorptionsgrad an diesen Träger bei allen drei Salzen sehr hoch ist.

**Tab. 4.3**      **Adsorption der Edelmetallsalze PTH, PTN und PtR bei pH10 an Siliziumdioxid,  $\gamma$ -Aluminiumoxid und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Sollbelastung des Trägeroxids: 1,5 Gew.-% Pt)**

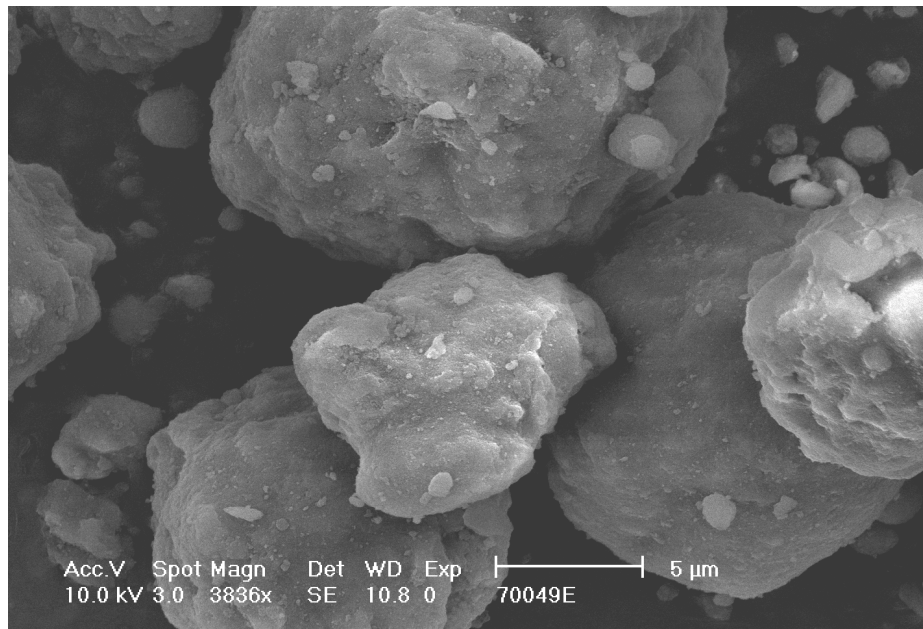
Platinsalz	Platin-Adsorption X [%]		
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\gamma\text{-Aluminiumoxid}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	<b>97</b>	99	55
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	<b>97</b>	99	57
PtR	<b>91</b>	97	96

Der Adsorptionsgrad an das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  beträgt bei pH 10 für alle drei Salze über 90 %. Aufgrund des isoelektrischen Punktes von Siliziumdioxid und  $\gamma$ -Aluminiumoxid sind die AlOH und SiOH-Gruppen deprotoniert und es besteht eine starke Wechselwirkung mit kationischen Platinkomplexen. Die Anwesenheit einer geringen Menge von SiOH führt somit zu einer drastischen Verbesserung der Adsorptionseigenschaften von PTH und PTN. Da es sich bei der Adsorption von PtR vermutlich um eine Ligandenaustauschreaktion handelt, entspricht der Adsorptionsgrad von 91 % an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nicht ganz den Erwartungen. Die beiden Edelmetallsalze  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  unterscheiden sich nicht bezüglich der Adsorptionseigenschaften bei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  und pH10. Das Anion ( $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{OH}^-$ ) hat keinen Einfluß auf die Adsorption.

Die Anzahl freier OH-Gruppen der drei Trägeroxide steigt in der Reihenfolge Siliziumdioxid <  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  <  $\gamma$ -Aluminiumoxid (siehe Abschnitt 4.1.2, OH-Gruppendichte von Trägeroxiden). Die Wechselwirkung der kationischen Platinkomplexe ist mit dem  $\text{SiO}_2$ -Träger am stärksten. Offensichtlich spielt die Anzahl freier OH-Gruppen hinsichtlich der Wechselwirkung mit Komplexsalzen nur eine untergeordnete Rolle. Das Adsorptionsverhalten wird im wesentlichen durch die Oberflächenladung bestimmt.

#### 4.1.4 Rasterelektronenmikroskopie – Mahlen der Trägeroxide

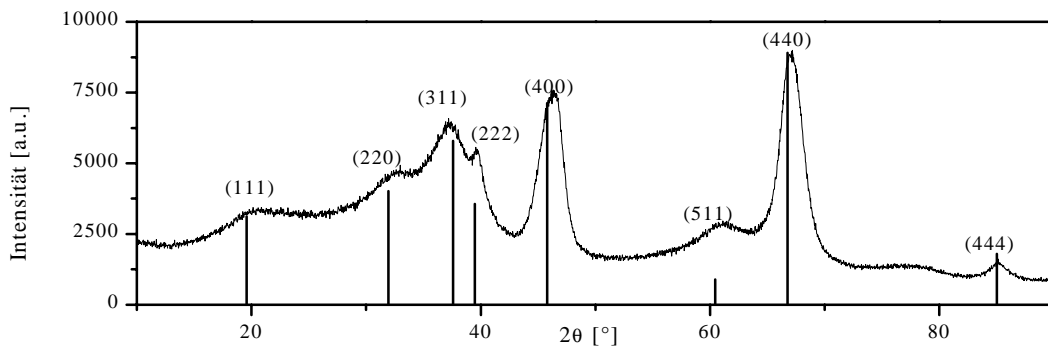
Als Trägeroxid für die Herstellung der Katalysatorpulver wird bei den nachfolgenden Untersuchungen  $\gamma$ -Aluminiumoxid verwendet. Das Anhaften des Trägermaterials an den Monolithen spielt hinsichtlich der Langlebigkeit eines Autoabgaskatalysators eine wesentliche Rolle [Spalleck 97] [Bünger 97]. Die Haftung wird durch Mahlen des Trägeroxids vor der Beschichtung des Monolithen verbessert. Aus Erfahrungswerten hat sich eine mittlere Partikelgröße von 3 bis 5  $\mu\text{m}$  als günstig erwiesen. Die Veränderung der Partikelmorphologie und Korngröße durch Mahlen lässt sich mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops beobachten. Abbildung 4.4 zeigt einen repräsentativen Überblick des  $\gamma$ -Aluminiumoxids vor dem Mahlen.



**Abb. 4.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des  $\gamma$ -Aluminiumoxids (vor Mahlen)**

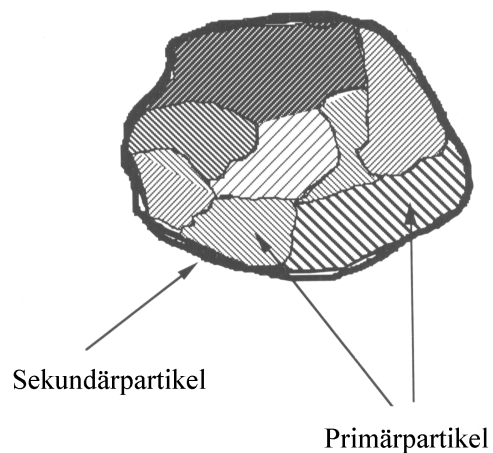
Es liegt eine bimodale Korngrößenverteilung vor. Die größeren Partikel haben einen Durchmesser von ca. 15 bis 20  $\mu\text{m}$ . Es sind auch kleinere Partikel im Größenbereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Die Partikel sind weitgehend runde Aggregate mit regelmäßigen Vertiefungen. Die Ränder sind partiell ausgefranst, teilweise sind Poren und Löcher zu erkennen. Der Vergleich der Gefügestruktur der ungealterten und der 100 Stunden bei 750°C an Luft gealterten Proben lässt keinen Unterschied erkennen. Auf die Darstellung einer 100 Stunden gealterten Probe wird daher verzichtet.

Die in Abb. 4.4 gezeigten Partikel sind Agglomerate, die aus nanokristallinen Bereichen aufgebaut sind. Die Röntgenpulveraufnahme (siehe Abb. 4.5) läßt diesen Zusammenhang erkennen. Die Primärpartikel bestehen aus kristallinen Bereichen, die im Mittel 4,2 nm groß sind. Ein hoher Anteil des Trägeroxids ist röntgenamorph (hoher Untergrund des Diffraktogramms). Die spezifische Oberfläche von ca.  $208(6) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ist eine Folge der nanokristallinen Primärpartikel.

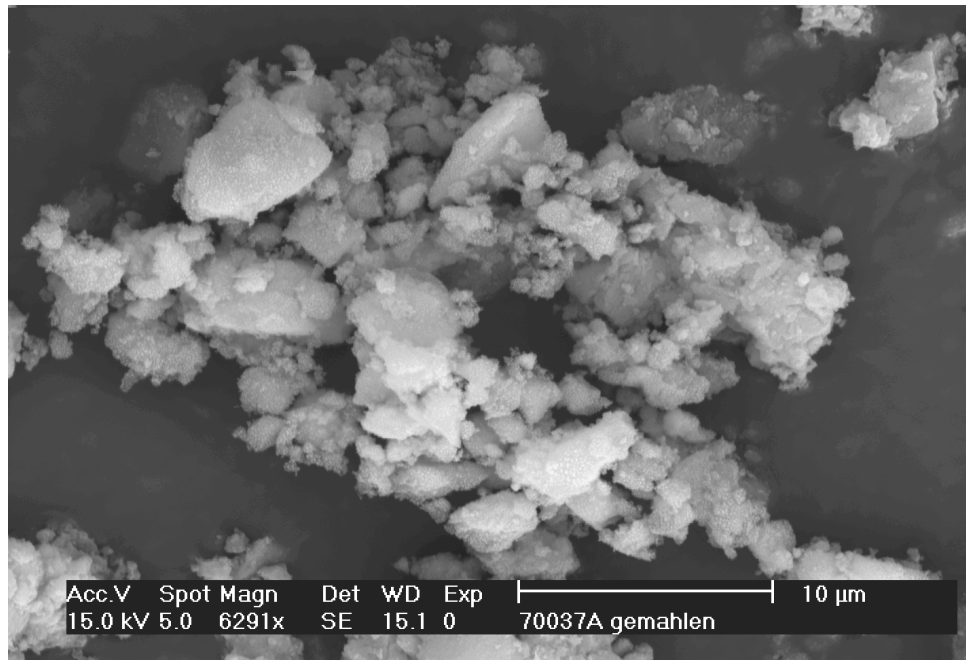


**Abb. 4.5 Röntgenpulverdiffraktogramm des  $\gamma$ -Aluminiumoxids**

Die Abbildung 4.6 zeigt schematisch den Aufbau eines Trägeroxidpartikels. Durch dreifaches Mahlen des Trägeroxids wird die mittlere Korngröße auf ca.  $3 \mu\text{m}$  eingestellt. Im Anhang IX sind die Partikelgrößenverteilungen nach erster ( $D_{50} = 16 \mu\text{m}$ ), zweiter ( $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ ) und dritter Mahlung ( $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) wiedergegeben. Die mittlere Partikelgröße wird sukzessive kleiner und die Partikelgrößenverteilung enger. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme der dreifach gemahlten Probe ist in Abb. 4.7 dargestellt. Diese zeigt im Vergleich zu der ungemahlten Probe eine völlig andere Oberflächenmorphologie: Die Oberfläche ist unregelmäßig und es zeichnen sich keine scharfen Grenzen ab. Die Partikel scheinen miteinander zu verwachsen. Die erhöhte Oberflächenrauigkeit sowie die ungleichmäßige Morphologie erklären die verbesserte Haftfestigkeit der Partikel untereinander sowie an den Monolithen. Die Partikel haben eine Größe von 1 bis  $10 \mu\text{m}$ .

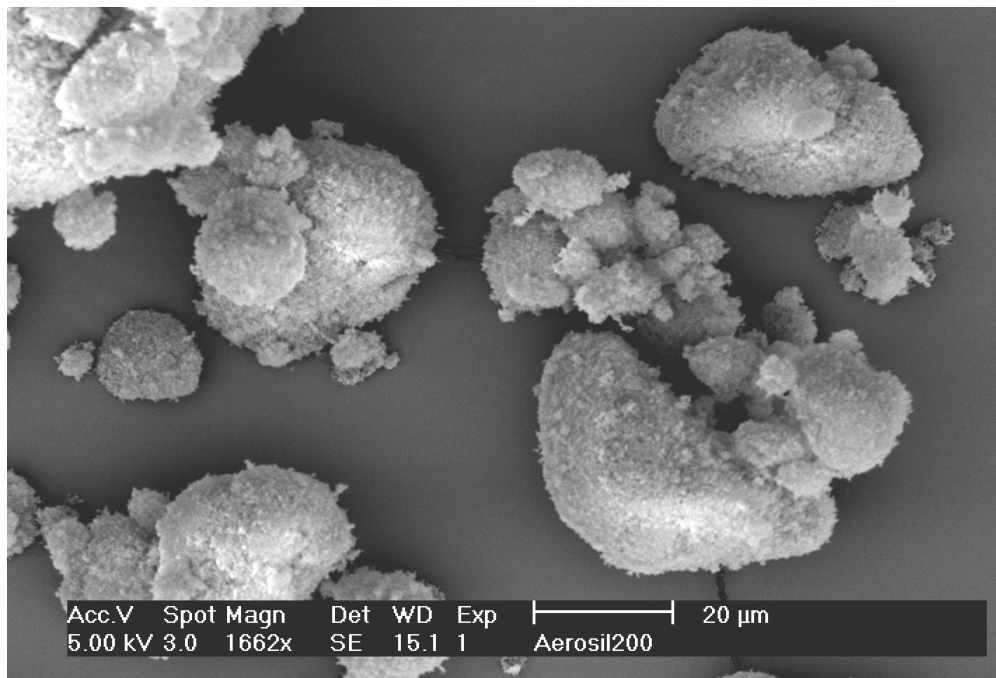


**Abb. 4.6 Schematischer Aufbau eines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Partikels**



**Abb. 4.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des  $\gamma$ -Aluminiumoxids (nach Mahlen)**

Die Morphologie des Siliziumdioxids wird ergänzend mit der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie untersucht (siehe Abb. 4.8). Das Siliziumdioxid ist aus kugelförmigen Primärteilchen aufgebaut, die einen mittleren Durchmesser von ca. 12 nm haben [Wagner 60] [Koth 95], diese koagulieren zu Sekundärpartikeln von 1 bis 20 µm.



**Abb. 4.8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Sekundärpartikel von Siliziumdioxid**

---

Aus der Primärteilchengröße resultiert die spezifische Oberfläche von  $208(6) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Besondere strukturelle Eigenschaften der Primärpartikel sind die einheitliche Teilchengröße und eine porenfreie Oberfläche. Die Struktur ist ein dreidimensionales röntgenamorphes Netzwerk von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern.



## 4.2 Charakterisierung von PTH

Der Platinkomplex  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  ist ein häufig verwendeter Precursor zur Darstellung von Trägerkatalysatoren. Beim Vergleich von Platinsalzen hinsichtlich der Konversion von Dieselmotorabgasen besitzen die mit  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  hergestellten Katalysatoren die höchste Aktivität [Eckhoff 96]. Die Untersuchungen zeigen, daß die Wahl des Precursors einen entscheidenden Einfluß auf die Aktivität hat. Um metallisches Platin auf der Trägeroxidoberfläche herzustellen, werden Katalysatoren reduziert. [Muñoz-Páez 95] zeigt, daß die Kalzinierung von Katalysatoren vor der Reduktion zu einer höheren Edelmetalldispersion im Vergleich zu den nicht kalzinierten Katalysatoren führt.

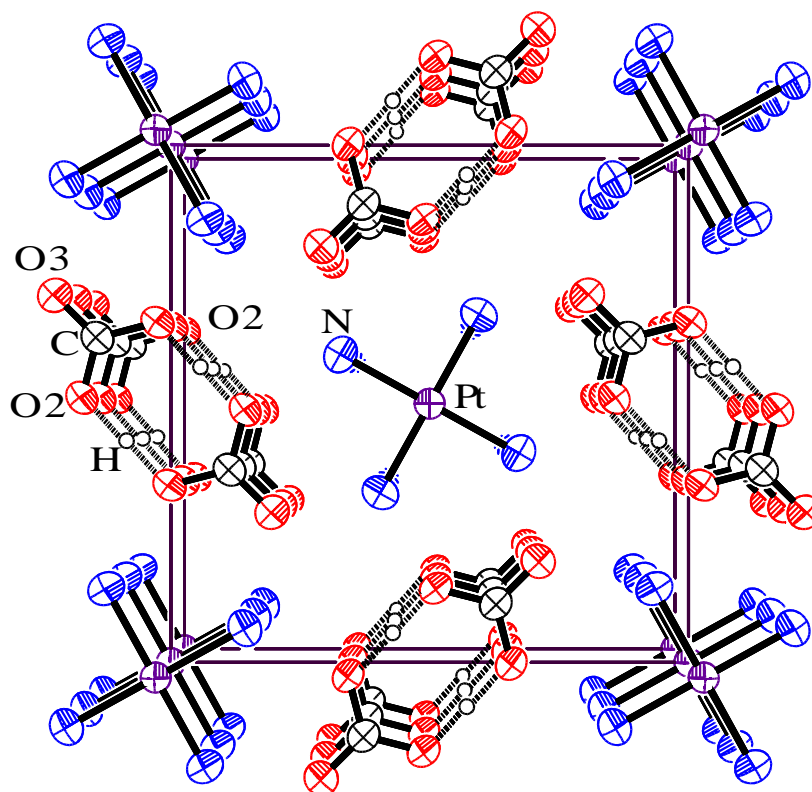
Um Informationen über den strukturellen Aufbau und das thermische Verhalten des Precursors  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  zu erhalten, wird das Platinsalz vom Lösungsmittel befreit und der kristallisierende Feststoff mit Röntgenbeugung und Thermoanalyse untersucht. Die Zersetzung des Precursors auf dem Trägeroxid wird thermoanalytisch und mit einer in situ Ofenmessung des XANES-Bereichs beschrieben.

### 4.2.1 Strukturuntersuchungen

Die schwach gelbe Lösung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  (Spezifikation siehe Anhang V) hat mit pH 13 einen stark basischen Charakter. Das Lösungsmittel wurde unter möglichst milden Bedingungen während 60 Tagen in einer offenen Kristallisierschale bei 4°C entfernt und man erhält farblose Kristallite. Durch Kristallisation bei Raumtemperatur konnte auch nach mehrmaligem Umkristallisieren keine einphasige Verbindung isoliert werden.

Anhand der Einkristalluntersuchungen läßt sich nachweisen, daß die basische Lösung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  in der Luft vorhandenes Kohlendioxid absorbiert und dieses als Hydrogencarbonat-Anion in die Kristallstruktur eingebaut wird. Das Produkt der Kristallisation einer  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ -Lösung an Luft ist somit  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ . Der Komplex kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P 4/\text{mbm}$ . Das Platin besetzt die Ecken der Elementarzelle und die Flächenmitte der **ab**-Ebene, dabei ist jedes Platinatom quadratisch planar von Stickstoff umgeben (siehe Abb. 4.9). Die Koordinationsebene um das Platin ist nicht verzerrt: Der Winkel zwischen benachbarten Stickstoffatomen beträgt 90° und der Platin-Stickstoffabstand (Pt-N) 2,058(5) Å. Die quadratisch planaren Baueinheiten sind parallel übereinander geschichtet, so daß die Platinatome in einer Reihe

liegen. Der relativ große Platin-Platin Abstand von 3,823(1) Å spricht gegen eine wesentliche Bindungsbeziehung zwischen den einzelnen Platinatomen.



**Abb. 4.9** Elementarzelle von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  (Projektion in *ab*-Ebene)

Zwei Hydrogencarbonat-Ionen ( $\text{HCO}_3$ ) dimerisieren mittels Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt dargestellt) zum Anion  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6)^-$ , welches parallel zur **ab**-Ebene angeordnet ist. (Anmerkung: Die Wasserstoffatome der Amin-Liganden sind nicht dargestellt). Die Dimerisierung führt zu einer geringen Verzerrung des O-C-O Winkels innerhalb des Carbonat-Ions. Der C-O Abstand mit Wasserstoffbrückenbindung (C-O(2), 1.290(6) Å) ist geringfügig größer als der C-O-Abstand ohne Wasserstoffbrückenbindung (C-O(3), 1.250(10) Å). Dieser Effekt wurde von [Nitta 52] auch in der Kristallstruktur von  $\text{KHCO}_3$  beschrieben. Die O-C-O Bindungswinkel weichen daher vom trigonal-planaren Idealwinkel von  $120^\circ$  ab: Die Wasserstoffbrückenbindung führt zu einer Aufweitung des O(2)-C-O(3) Winkels [ $120,5(4)^\circ$ ] und Stauchung des (O(2)-C-O(2) Winkels [ $119,0(9)^\circ$ ]. Die Bindungslänge der O(2)-H Wasserstoffbrückenbindung beträgt 1.289(6) Å. In der *ac*-Ebene kann man gut die alternierenden Schichten von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - und  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6)^{2-}$  Gruppen erkennen (siehe Abb. 4.10). Die kristallographischen Daten sind im Anhang XI zusammengefaßt.

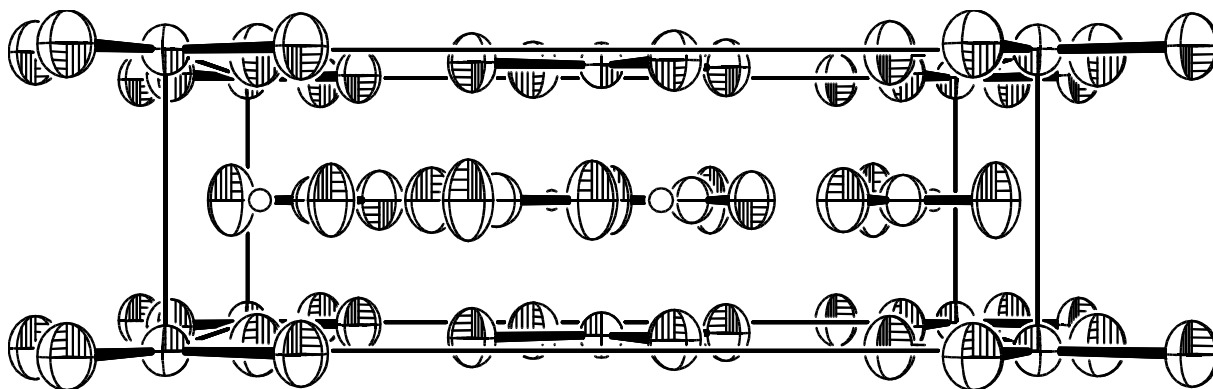


Abb. 4.10 Elementarzelle von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  (Projektion in ac-Ebene)

Das Bauprinzip einer kettenförmigen Anordnung von Platin und mit einer quadratisch ebenen Koordination um das Platin kann bei einer Vielzahl weiterer Verbindungen wiedergefunden werden. Am bekanntesten ist das grüne Magnussche Salz  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  [Atoji 57]. In ihm sind die quadratisch planaren Kationen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  alternierend übereinander geschichtet. Einige weitere Verbindungen sind unter anderem:  $[\text{AN}_4]^{2+}[\text{CX}_4]^{2-}$  A = Pd, Pt, Cu; C = Pd, Pt; N =  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{Me}$ ; X = Cl, SCN, CN.

Ergänzend zu der Einkristallstrukturuntersuchung wurde das Salz  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Das Diffraktogramm ist in Abb. 4.11 dargestellt.

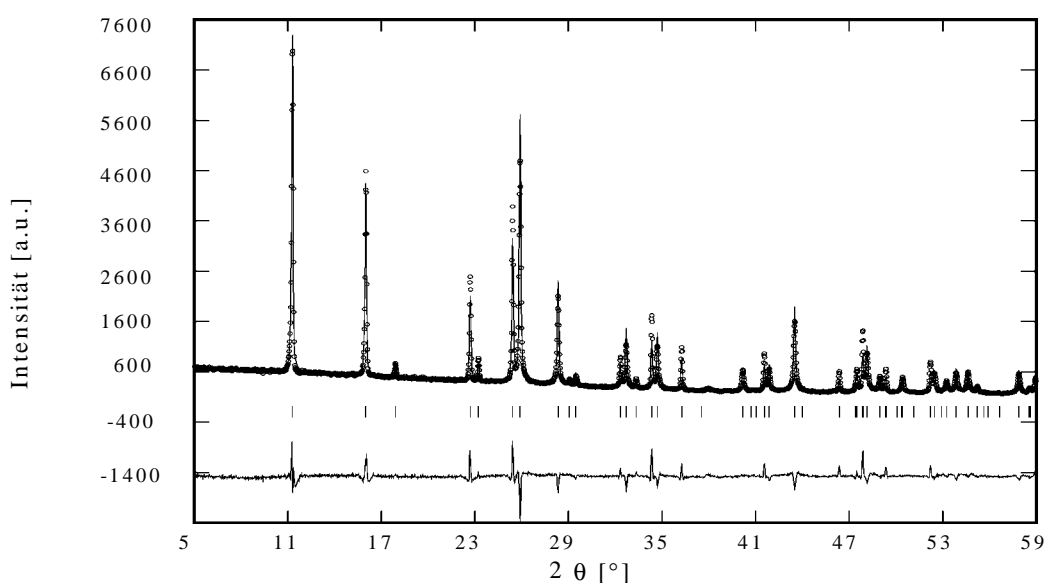
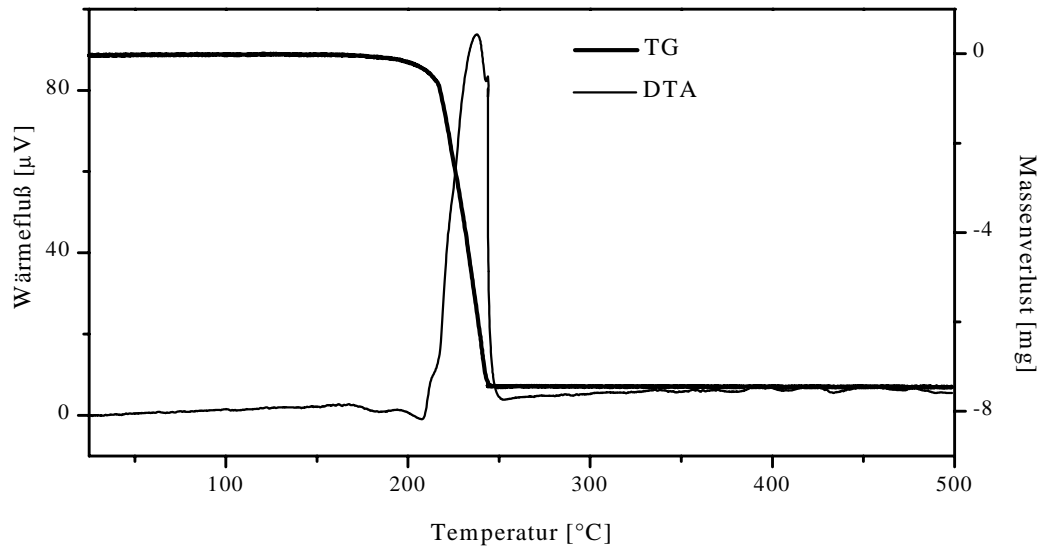


Abb. 4.11 Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$

Durch die Kombination von TG mit DTA wurde die Zersetzungstemperatur von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  unter Luft bestimmt (siehe Abb. 4.12). Das Platinsalz zersetzt sich in einer einstufigen Reaktion exotherm bei 216°C.



**Abb. 4.12** TG-DTA von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  (Luft,  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ )

Die Röntgenpulveruntersuchung des aus der TG-DTA erhaltenen Produktes zeigt die Anwesenheit von metallischem Platin. Die Reflexhalbwidthsbreite läßt auf Kristallite größer  $1\ \mu\text{m}$  schließen. Unter der Annahme einer vollständigen Zersetzung zu metallischem Platin beträgt der theoretische Massenverlust 49,4 %, das Experiment ergab 49,8 %. Wird das Platin-Ion durch Liganden wie  $\text{NH}_3$  während der Zersetzung reduziert, kann man dies als einen autoreduktiven Prozeß bezeichnen [Sachtler 93]. Die Bruttogleichung einer solchen Reaktion lautet im einfachsten Falle:

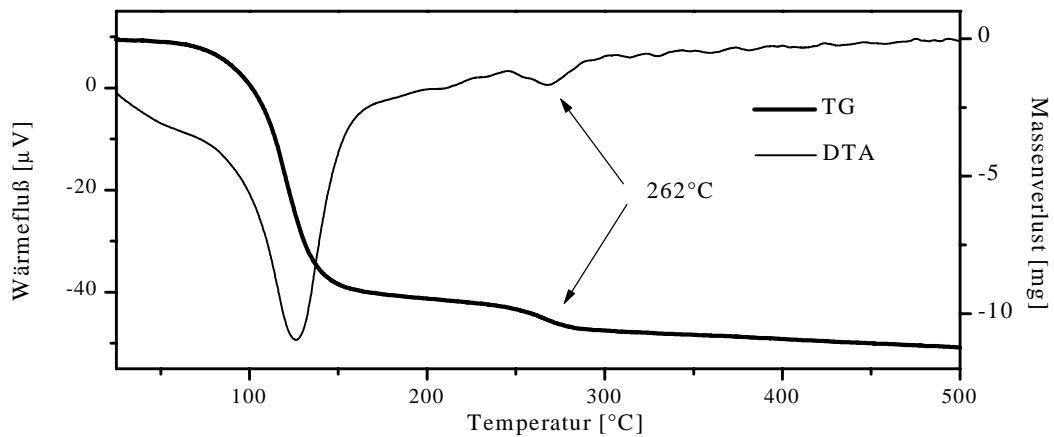


Unter Argon zersetzt sich das Salz bei  $220^\circ\text{C}$  endotherm. Der Einfluß von Sauerstoff bezüglich der Wärmetönung der Zersetzung wird somit deutlich. Der Prozeß einer autoreduktiven Zersetzung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplexen in H-ZSM-5 Zeolithen unter Luft oder Inertgas wird auch von [van den Broek 97] beobachtet. Diese Untersuchungen wurden an chloridischen Platinkomplexen durchgeführt. [Schnell 96] untersuchte die Zersetzung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  in Faujasit. Der Nachweis von metallischem Platin nach der Prekursorzersetzung wird röntgenographisch erbracht.

#### 4.2.2 Zersetzung von PTH auf $\gamma$ -Aluminiumoxid

##### Thermoanalyse

Die Kalzinierung wird zur Zersetzung des Platinprecursors durchgeführt. Die Kalzinierungsbedingungen sollten so gewählt sein, daß möglichst keine Alterungseffekte beim Edelmetall oder Trägeroxid auftreten. Es wurde zunächst mit der Thermoanalyse (TG-DTA) die Zersetzungstemperatur und die Wärmetönung des PTH auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid unter Luftatmosphäre bestimmt (siehe Abb. 4.13).



**Abb. 4.13 TG-DTA von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren,  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , Luft)**

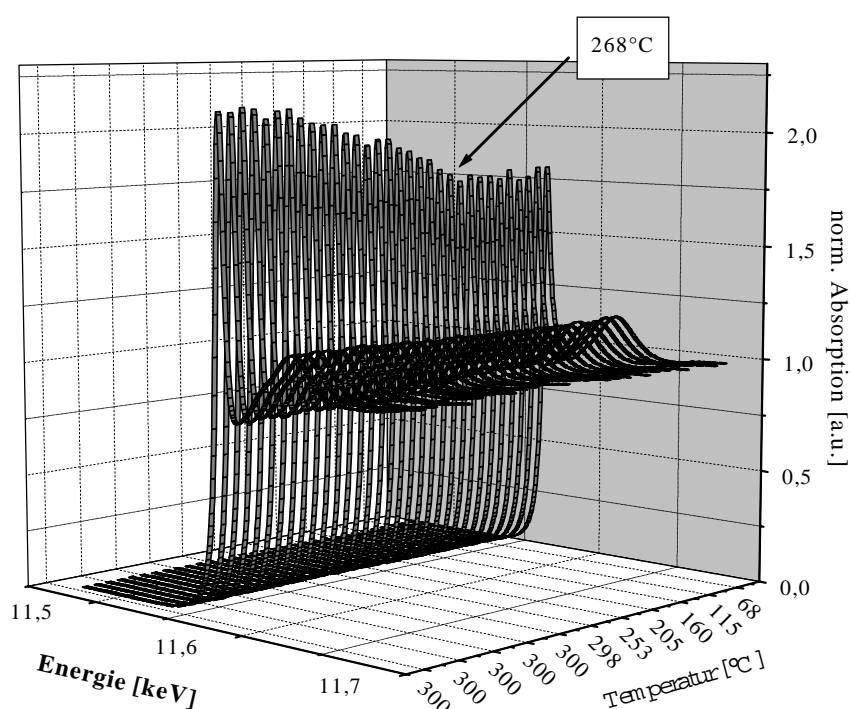
Es sind zwei signifikante Effekte zu beobachten:

- Im Temperaturbereich von 70 bis  $150^\circ\text{C}$  wird endotherm Restwasser freigesetzt.
- Das Platinsalz zersetzt sich bei  $262^\circ\text{C}$  schwach endotherm.

Aufgrund der geringen Edelmetallbeladung erfolgt die Zuordnung der Reaktionswärme während der Zersetzung anhand des Massenverlusts. Neben der Precursorzersetzung findet im Temperaturbereich von 150 bis  $500^\circ\text{C}$  eine kontinuierliche Massenabnahme durch Freisetzung von gebundenem und eingeschlossenem Wasser aus dem Trägeroxid, sowie durch den Abbau von Hydroxylgruppen statt. Während der Abkühlphase sind keine thermischen oder gravimetrischen Effekte zu beobachten. Analog zum Precursor PtR wird aufgrund dieser Ergebnisse als Kalzinierungstemperatur  $300^\circ\text{C}$  gewählt, der Kalzinierungszeitraum beträgt vier Stunden.

### Kalzinierung: In situ Ofenmessung der XANES

Der Valenzzustand von Platin während der thermischen Zersetzung wurde qualitativ mit einer in situ Ofenmessung der Pt L<sub>III</sub>-Kante untersucht (siehe Abb. 4.14). Als Edukt wurde ein bei 120°C 16 h getrocknetes Katalysatorpulver verwendet. Das Temperaturprogramm und der gemessene Energiebereich sind im Kapitel 2.7.3, Röntgenabsorption: Durchführung eines Experiments) beschrieben. Die isotherme Phase bei 300°C betrug 1,5 Stunden, nach diesem Zeitraum war keine signifikante Veränderung der Spektren erkennbar. Das Experiment wurde nach diesem Zeitraum beendet.



**Abb. 4.14** XANES in situ Ofenmessung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren)

Während der Heizphase von 25 auf 250°C findet keine wesentliche Veränderung der White-Line statt. Die White-Line-Fläche beträgt 15,6 eV und ist damit um 3,4 eV größer als beim Feststoff von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ . Das  $\gamma$ -Aluminiumoxid besitzt ausgesprochene Lewis-Säure Eigenschaften, die durch Dehydratisierung bei Erwärmen verstärkt werden [Liu 97]. Der Elektronentransfer von Platin zum Trägeroxid kann die Ursache für die erhöhte White-Line-Fläche sein. Bei 268°C steigt die Intensität der White-Line an. Dieser

Anstieg setzt sich ca. 55 Minuten in der isothermen Phase bei 300°C fort, anschließend ist keine weitere Veränderung der White-Line zu beobachten. Die White-Line-Fläche beträgt 19,5 eV. Im Vergleich hierzu hat PtO<sub>2</sub> eine White-Line-Fläche von 22,1 eV.

Die Temperatur von 268°C korreliert gut mit der thermoanalytisch ermittelten Zersetzungstemperatur von 262°C. Der Zusammenhang einer Veränderung der White-Line-Fläche mit der charakteristischen Zersetzungstemperatur des Prekursors (siehe Kapitel 4.4.3: Temperaturaufgelöste Röntgenabsorption; XANES von PtR auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid) kann somit auch für [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Die Zersetzung des Prekursors ist direkt mit einer Veränderung des Platinvalenzzustandes verknüpft. Aufgrund der Zunahme der White-Line-Fläche kann man von der Oxidation des Platins ausgehen. Im Vergleich hierzu wurde bei PtR während der Heizphase der Kalzinierung eine Reduktion des Platins beobachtet.

### 4.3 Zersetzung von PtR

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Zersetzung der Prekursors PtR beschrieben. Zunächst wurde PtR bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen orangefarbenen, klaren, röntgenamorphen Feststoff. Die Zersetzung wird mit TG-DTA, temperatur aufgelöster Röntgenpulverdiffraktometrie und Röntgenabsorption im Energiebereich der XANES der Pt L<sub>III</sub>-Kante und temperatur aufgelöster IR-Spektroskopie untersucht. Dabei lassen sich folgende Kernaussagen treffen:

- die Zersetzung des Prekursors findet in einer vierstufigen exothermen Reaktion statt
- während der ersten Zersetzungsstufe 150°C tritt eine erste Nahordnung auf und es kann bei dieser Temperatur eine Verringerung des Platinvalenz (Reduktion des als Pt<sup>4+</sup> vorliegenden Salzes) nachgewiesen werden
- bereits ab einer Temperatur von 300°C liegt das Platin nanokristallin vor, anhand der XANES kann ein hoher metallischer Charakter zugeordnet werden

Im Folgenden werden die Ergebnisse ausführlich beschrieben und diskutiert.

#### 4.3.1 Thermoanalyse

Die TG-DTA des fein zerriebenen Feststoffes wurde mit einem Temperaturprogramm von 25-500-25°C und einer Heizrate von 5°C min<sup>-1</sup> gemessen. Es sind anhand des DTA-Signals insgesamt fünf Zersetzungsstufen unterscheidbar (siehe Abbildung 4.15).

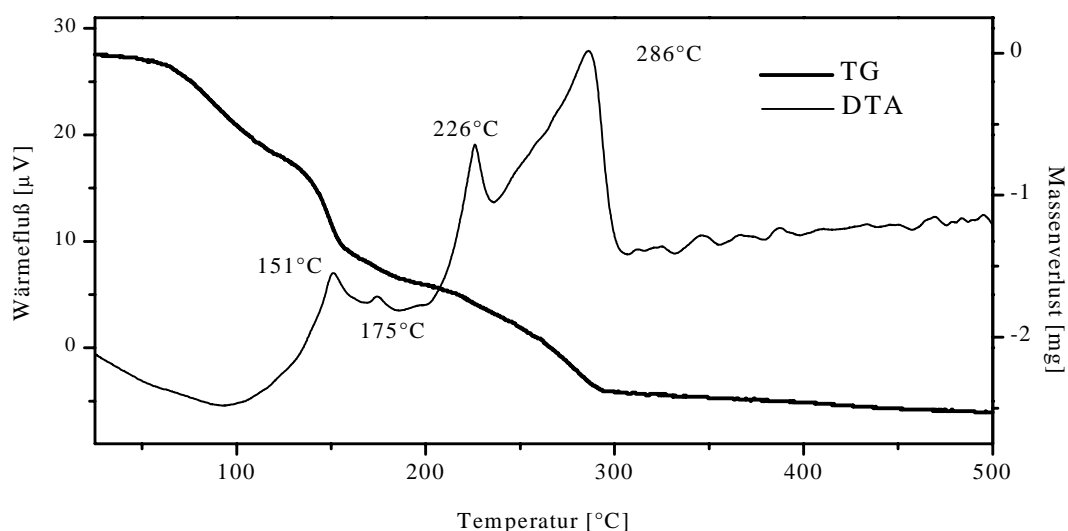


Abb. 4.15 TG-DTA des Platinprecursors PtR (Luft, 5°C min<sup>-1</sup>)



Im Temperaturbereich um 100°C findet als breiter, endothermer Peak und mit erheblichem Massenverlust die Freisetzung von Restlösungsmittel statt. Bei 151, 175, 226 und 286°C zersetzt sich der Edelmetallsalzprecursor unter Massenverlust jeweils exotherm. Oberhalb von 300°C kann man von der vollständigen Zersetzung des Platinprecursors ausgehen. Das erhaltene Produkt ist phasenreines, nanokristallines Platin.

#### 4.3.2 Untersuchung der Precursorzersetzung mit Röntgenbeugung

Ergänzend zu den thermogravimetrischen Untersuchungen läßt sich die Zersetzung des Feststoffs von PtR in situ mit der temperaturlösten Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgen. Die Diffraktogramme wurden in einem Temperaturbereich von 25 bis 550°C und einer Heizrate von 5°C min<sup>-1</sup> aufgenommen. Die isotherme Haltedauer zur Aufnahme eines Diffraktogramms betrug jeweils 20 Minuten (siehe Abb. 4.16), dazwischen wurde mit 5°C min<sup>-1</sup> geheizt. Das Precursorpulver ist bei Raumtemperatur röntgenamorph. Ab einer Temperatur von 130°C ist in einem Bereich von 35° bis 45° in 2θ die Ausbildung eines breiten Buckels zu erkennen. Diese Temperatur korreliert mit der ersten Zersetzungsstufe der TG-DTA Untersuchung (siehe Abb. 4.15) von PtR.

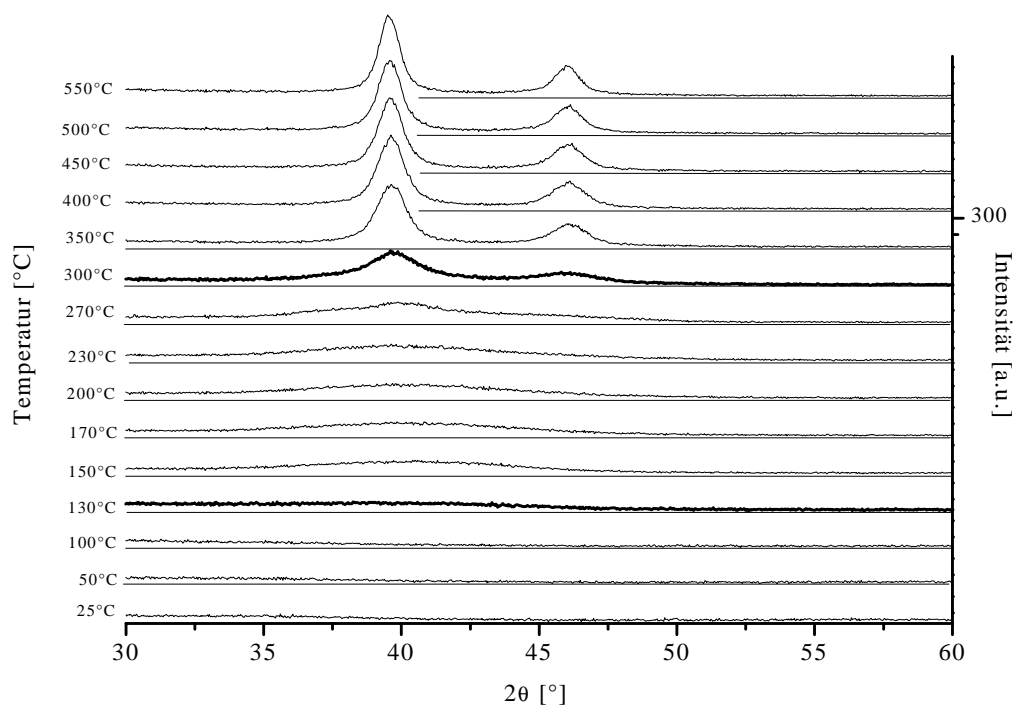


Abb. 4.16 XRD-Ofenmessung von PtR im Temperaturbereich 25 bis 550°C

Der röntgenamorphe Charakter der Probe wird bei 130°C zum Teil aufgehoben, vermutlich findet eine partielle Reduktion von Platin statt und es tritt eine erste Nahordnung auf. Während des weiteren Heizens ist im Temperaturbereich von 150 bis 230°C keine Veränderung des breiten Buckels zu erkennen. Bei einer Temperatur von 270°C ist ein erster Reflex sichtbar und ab 300°C ist die Zuordnung der Pt(111)- und Pt(200)-Reflexe eindeutig möglich. Bei einer Temperatur von 350°C haben die Platinkristallite eine mittlere Größe von etwa 4 nm. Die Zersetzung des reinen Edelmetallprecursors PtR verläuft analog zu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  nach einem Autoreduktionsmechanismus, das heißt durch die Zersetzung der Liganden wird das Platin reduziert. Im Gegensatz zum  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  wird bei PtR die Bildung nanokristalliner Platinpartikel beobachtet. Während der gesamten Zersetzung kann keine Platinoxidphase nachgewiesen werden.

#### 4.3.3 Valenzzustand von Platin: In situ Röntgenabsorption (XANES)

Um die Hypothese der Reduktion des Platins von PtR ab einer Temperatur von ca. 130°C zu erhärten, eignet sich der XANES-Bereich der Pt  $L_{\text{III}}$ -Kante. Die Untersuchung dieses Bereichs mit einer in situ Ofenmessung soll Information über den Valenzzustand des Platins während der Heizperiode geben (siehe Abb. 4.17).

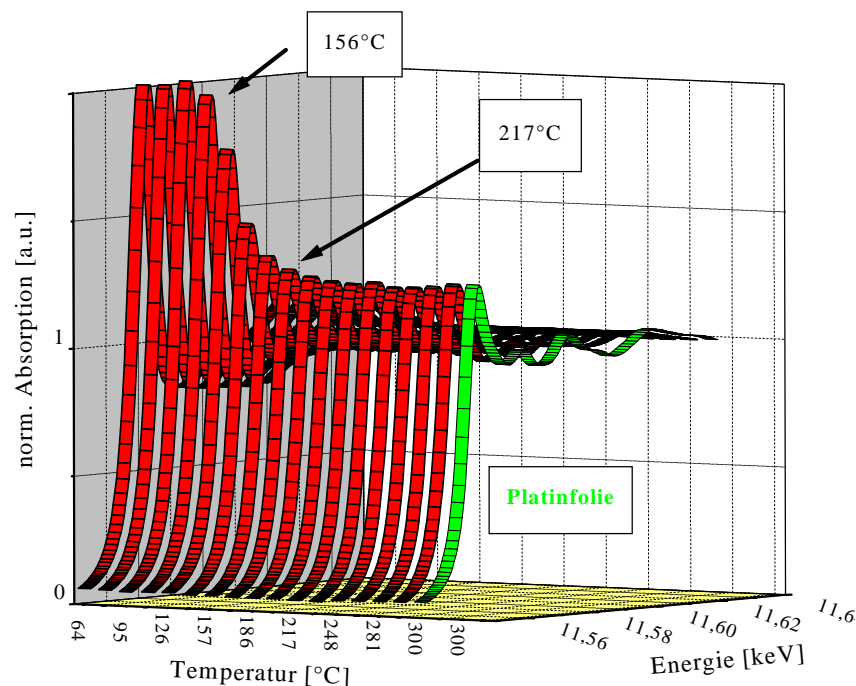


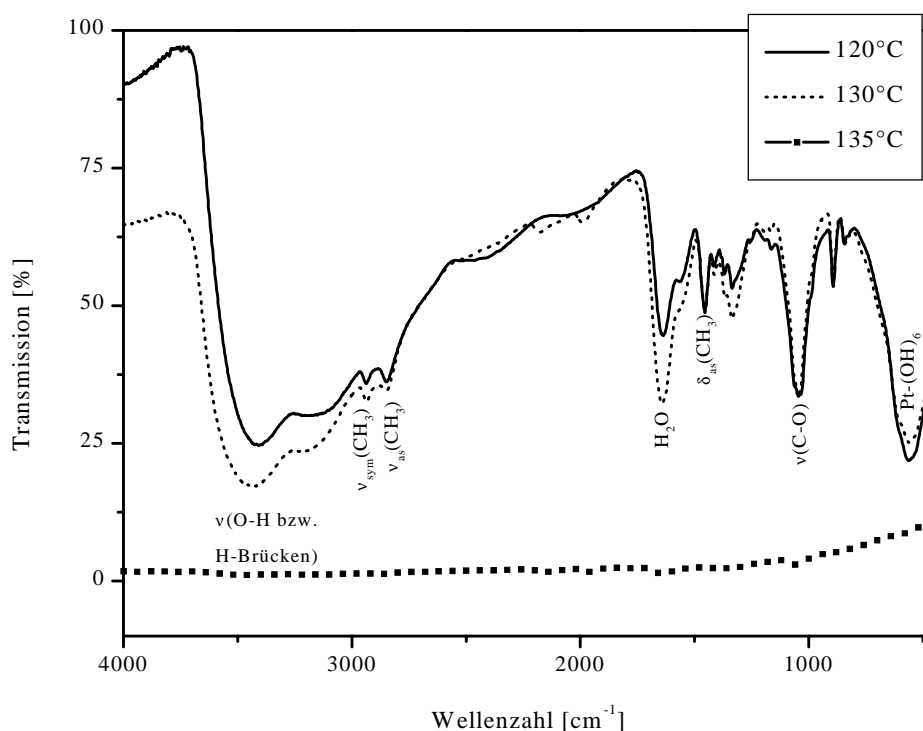
Abb. 4.17 XANES in situ Ofenmessung von PtR ( $T = 25$  bis  $300^\circ\text{C}$ )

Die Probenpräparation ist in Abschnitt 2.7.3 hinreichend beschrieben. Die Probe wird von Raumtemperatur auf 300°C erhitzt und anschließend 40 Minuten isotherm gehalten. Während der isothermen Phase ist keine signifikante Veränderung der Spektren zu beobachten. Die in der Abbildung 4.17 dargestellten Temperaturen sind die gemittelten Werte. Als Referenz ist der XANES-Bereich von Platinfolie dargestellt. Bei einer Temperatur von 156°C wird die Abnahme der White-Line-Intensität beobachtet, der Oxidationszustand von Platin verändert sich von  $\text{Pt}^{4+}$  zu einem kleineren Wert. Diese Temperatur korreliert mit der ersten Zersetzungsstufe (151°C) des Edelmetallsalzes in der TG-DTA Untersuchung (siehe 4.3.1). Während des weiteren Heizvorgangs verringert sich die White-Line-Intensität und ab einer Temperatur von 217°C ist der Wert von Platinfolie annähernd erreicht. Die White-Line-Fläche beträgt bei 233°C 11,1 eV. Die White-Line-Fläche von Platinfolie beträgt im Vergleich hierzu 9,7 eV. Die Reduktion des Platins während eines frühen Stadiums der Prekursorzersetzung ist somit nachgewiesen.

Die XRD in situ Ofenmessung (Abschnitt 4.3.4) zeigt in einem Temperaturfenster von 130 bis 270°C im Bereich von 35° bis 45° in 2 $\theta$  einen breiten Peak. Mit der XANES-Untersuchung wird in diesem Temperaturbereich ein  $\text{Pt}^0$ -ähnlicher Valenzzustand nachgewiesen. Daraus ist zu schließen, daß in diesem Temperaturbereich das Platin als Valenzzustand nahe 0 mit einem geringen Ordnungsgrad oder als stark gestörter amorpher Zustand vorliegt. Erst ab einer Temperatur von  $\geq 300^\circ\text{C}$  wird die Ausbildung nanokristalliner Bereiche beobachtet. Die Schmelztemperatur von Platin beträgt 1772°C, das Wachstum zu nanokristallinen Bereichen findet bereits bei ca. 20 % der Schmelztemperatur statt.

#### 4.3.4 Temperaturlaufgelöste Infrarotspektroskopie

Mit der temperaturlaufgelösten Infrarotspektroskopie soll gezeigt werden, ob während der ersten Zersetzungsstufe (ca. 150°C, siehe Abschnitt 4.3.1) selektiv eine bestimmte funktionelle Gruppe des Platinprecursors PtR abgespalten wird. Analog der XAS-Ofenmessungen wird der rein thermische Effekt hinsichtlich der Zersetzung untersucht. Aufgrund der Einbettung des Probenpulvers in Kaliumbromid sind atmosphärische Einflüsse zu vernachlässigen. Das verwendete IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer (Typ 1750) hat eine spektrale Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden in einem Bereich von 450-4000 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Der Feststoff von PtR wurde in Kaliumbromid mit einem Massenverhältnis 100:1 verrieben und ca. 200 mg dieser Mischung zu einer Tablette gepreßt.



**Abb. 4.18** Temperaturlaufgelöste IR-Spektren von PtR (120-135°C, Transmission)

Für die temperaturlaufgelösten IR-Untersuchungen stand ein Ofen der Firma SPECAC zur Verfügung. Es können Messungen in Transmissionsanordnung bis 500°C durchgeführt werden. Als Fenstermaterial wurde Kaliumbromid verwendet. Um die Oxidation der Widerstandsheizung (Wolfram) während des Betriebs zu vermeiden, wurde unter Vakuum

gearbeitet. Vor der Messung wurde ein Untergrundspektrum zur Korrektur der Wasser- und Kohlendioxidbanden aufgenommen. Es wurden bei 120°C, 130°C und 135°C IR-Spektren von PtR aufgenommen (siehe Abb. 4.18).

Bis zu einer Temperatur von 130°C werden die zu erwartenden Schwingungstypen des organischen Restes und der Hydroxyl-Liganden des Platins nachgewiesen. Die Zuordnung der Banden erfolgt nach [Böck 83] und [Nakamoto 77] und ist in Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Im Temperaturbereich von 130 bis 135°C ist die spontane Zersetzung des Prekursors zu beobachten. Ab einer Temperatur von 135°C ist die Absorption fast vollständig und es können keine charakteristischen Banden unterschieden werden. Die vor der Messung schwach gelbe Tablette ist nach dem Experiment schwarz gefärbt, was auf die Verkokungsprodukte der Zersetzung der organischen Komponente oder auf Platin bzw. oxidisches Platin zurückzuführen ist.

**Tab. 4.4 Zuordnung der IR-Banden von PtR**

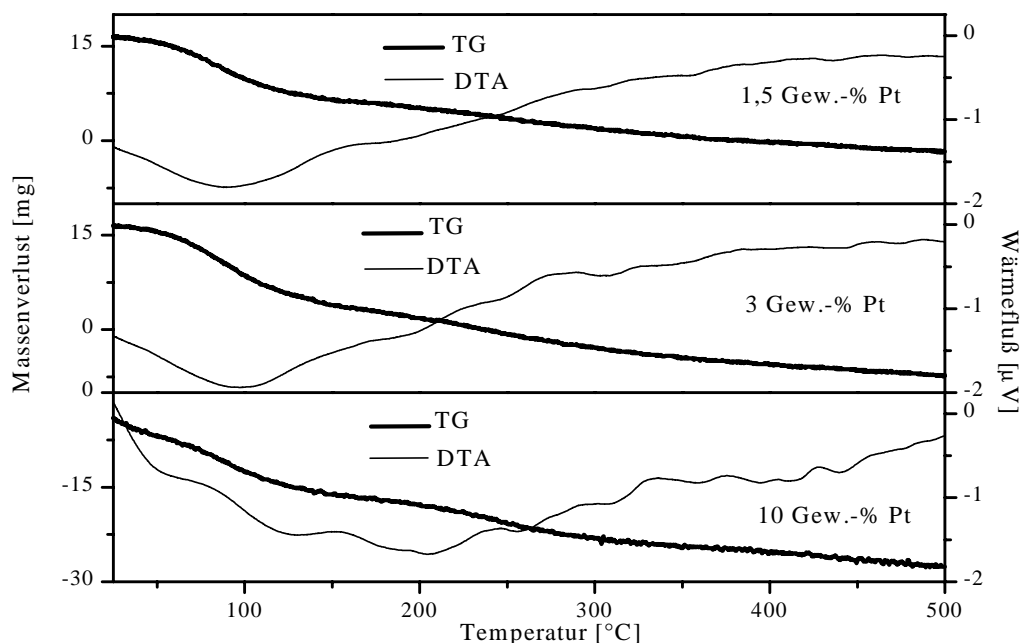
Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingungstyp
555	$\nu(\text{Pt-O})$
1039	$\nu(\text{C-O})$ prim. Alkohol
1340	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1454	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1634	$\text{H}_2\text{O}$
2850	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2935	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
3600-3200	$\nu(\text{OH und H-Brücken})$

#### 4.4 Zersetzung von PtR auf $\gamma$ -Aluminiumoxid

Die Zersetzung von feinverteiltem PtR auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid wird im nachfolgenden Abschnitt mit Hilfe der Thermoanalyse, der temperaturprogrammierten Massenspektrometrie, sowie durch Röntgenabsorption mit einer in situ Ofenmessung des XANES-Bereichs beschrieben. Die Katalysatorproben wurden nach dem Injektionsverfahren hergestellt. Analog zur Zersetzung des reinen PtR (siehe Kapitel 4.3) lassen sich vier Zersetzungsstufen unterscheiden und die Zersetzung führt zu einer Verringerung der White-Line-Fläche.

##### 4.4.1 Thermoanalytische Untersuchungen

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einer kombinierten TG-DTA durchgeführt. Die Katalysatorpulver haben eine Edelmetallbeladung von 1,5, 3 und 10 Gew.-% Platin. Die Probe befindet sich in einem Korundtiegel und wird von 25 auf 500°C mit einer Heizrate von 5 °C min<sup>-1</sup> unter Luft erhitzt.

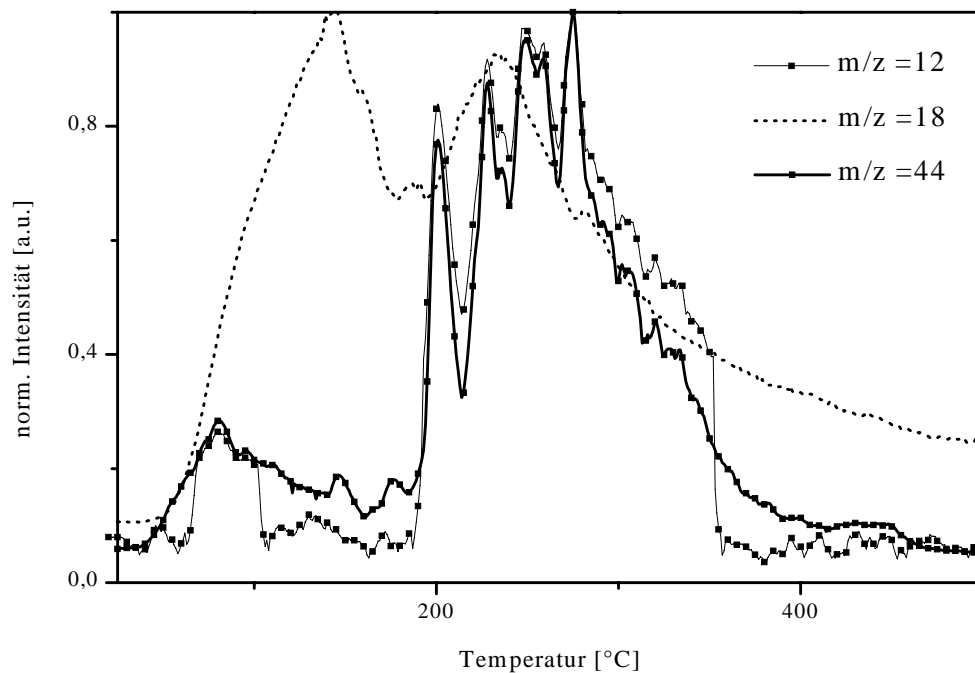


**Abb. 4.19** TG-DTA von 1,5, 3 und 10 Gew.-% Pt (Luft, 5°C min<sup>-1</sup>, Injektionsverfahren, PtR). Die Skalierung der DTA-Auftragung ist für alle Edelmetallbeladungen identisch und unterscheidet sich nur in den Wertebereichen

Trotz Variation der Edelmetallbeladung wird kein definierter Zersetzungspunkt nachgewiesen (siehe Abbildung 4.19). Die Freisetzung von adsorbiertem Wasser findet bei allen drei Proben im Bereich von 100°C statt. Die Probe mit 10 Gew.-% Platin zeigt im Temperaturbereich von 200 bis 300°C einen verstärkten Massenverlust, der auf die Prekursorzersetzung schließen läßt. Anhand der DTA-Kurven sind keine definierten Zersetzungspunkte zu erkennen. Die Amplitude des schwingungsförmigen Verlaufs steigt mit zunehmender Edelmetallbeladung, was einen mehrstufigen Zersetzungsprozeß vermuten läßt.

#### 4.4.2 Temperaturlöste Massenspektrometrie

Mit der temperaturprogrammierten Massenspektrometrie (TPMS) wird die Zersetzung des Precursors PtR auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid untersucht. Das Katalysatorpulver (3 Gew.-% Platin) wird als Schüttung in einen Pulverreaktor eingefüllt und kontinuierlich mit einer Gas Mischung von 20 Vol.-% Sauerstoff und 80 Vol.-% Helium durchströmt. Der Quarzglasreaktor wird von außen beheizt. Simultan wird das Massensignal der gasförmigen Zersetzungsprodukte der Molmasse/Ladung ( $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) und  $m/z = 44^+$  ( $\text{CO}_2^+$ ) mit dem Massenspektrometer detektiert. Zusätzlich wird die Molmasse  $m/z = 12$  ( $\text{C}^+$ ) aufgezeichnet, um Defragmentierungs- bzw. Zersetzungsprodukte des organischen Restes R nachzuweisen. Dem Temperaturprogramm der TG-DTA Untersuchung entsprechend wird in einem Bereich von 25 bis 500°C mit einer Heizrate von  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  gemessen (siehe Abbildung 4.20). Hierbei zeigt das Zersetzungsprodukt  $m/z = 12$  einen mit  $\text{CO}_2^+$  völlig konsistenten Verlauf. Ob es sich bei  $\text{C}^+$  um Verkokungs- oder Defragmentierungsprodukte handelt, kann in diesem Zusammenhang nicht unterschieden werden. Bei einer Temperatur von 142°C wird die maximale Menge von Wasser freigesetzt. Es handelt sich um eingeschlossenes Restwasser der Probe. Zusätzlich wird in einer zweiten Stufe bei 230°C Wasser detektiert, diese Temperatur steht in engem Zusammenhang mit der  $\text{CO}_2^+$ -Detektion. Das zweite Maximum von  $m/z = 18$  ist somit auf die Oxidation der organischen Komponente zurückzuführen. Im Temperaturbereich 190 bis 350°C wird vierstufig  $\text{CO}_2^+$  detektiert. Dies ist die sukzessive oxidative Zersetzung des organischen Ligands.



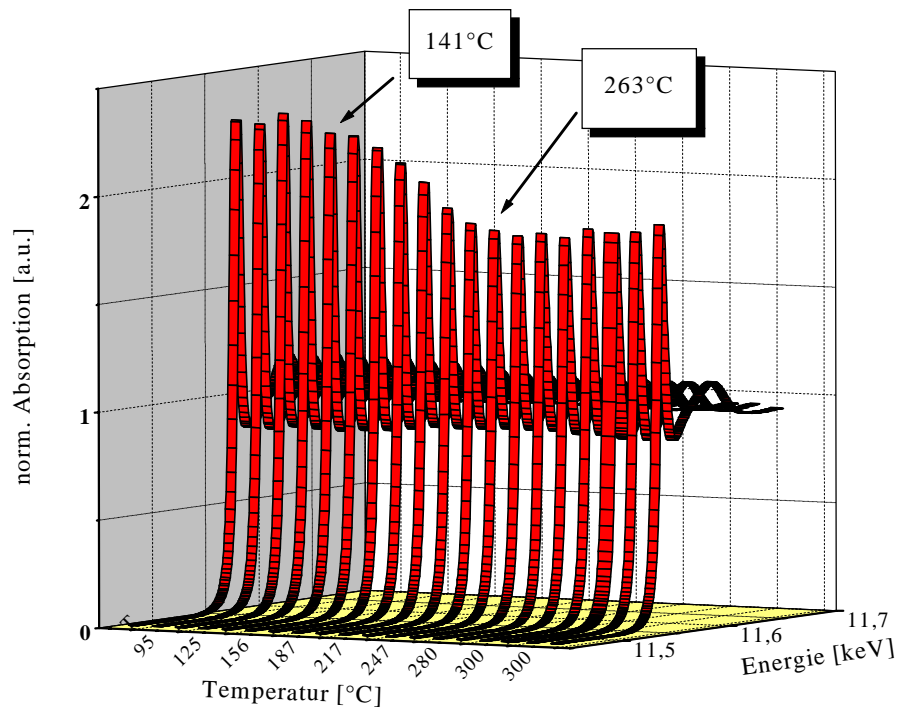
**Abb. 4.20 TPMS von PtR auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid (3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren, Luft,  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )**

Dieser vierstufige Zersetzungsprozeß von PtR wird sowohl beim reinen Salz, als auch am Katalysatorsystem PtR/ $\gamma$ -Aluminiumoxid nachgewiesen. Es erstaunt insofern, daß der Zersetzungsmechanismus unabhängig von der Anwesenheit des  $\gamma$ -Aluminiumoxids bzw. von der Dispersion des Edelmetallprecursors ist. Die Zersetzungstemperaturen der TPMS sind gegenüber den TG-DTA Werten um ca. 30 bis 40°C zu höheren Werten verschoben. Dies ist mit dem unterschiedlichen experimentellen Aufbau der TPMS und TG-DTA zu begründen.



#### 4.4.3 In situ Röntgenabsorption (XANES)

Die Verringerung der White-Line-Fläche wurde auch bei PtR auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid (Injektionsverfahren) nachgewiesen (siehe Abb. 4.21). Die White-Line-Fläche beträgt nach der Zersetzung 14,4 eV. Im Vergleich hierzu wird beim reinen PtR-Salz nach der Zersetzung eine White-Line-Fläche 11,1 eV bestimmt (siehe Kapitel 4.3.3). Das bedeutet für das System PtR auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid eine höhere Oxidationsstufe von Platin nach der Zersetzung, was auf die hohe Verteilung des Precursors auf dem Träger zurückzuführen ist. Die Temperaturbereiche der Zersetzung stimmen bei beiden Systemen gut überein.



**Abb. 4.21** XANES in situ Ofenmessung von PtR auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid (T = 25 bis 300°C, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren)